

⑫ 公開特許公報 (A)

昭63-312345

⑬ Int.Cl.*

C 08 L 67/00
 C 08 J 5/18
 C 08 K 7/00
 9/00

識別記号

KKG
 CFD
 CAM
 KKF
 CAM

府内整理番号

7311-4J
 8720-4F
 6845-4J

⑭ 公開 昭和63年(1988)12月20日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全 10 頁)

⑮ 発明の名称 ポリエステル組成物

⑯ 特願 昭62-147970

⑰ 出願 昭62(1987)6月16日

⑱ 発明者 米田忠弘 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会社中央研究所内

⑲ 発明者 倉本成史 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会社中央研究所内

⑳ 発明者 武田光生 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会社中央研究所内

㉑ 発明者 中原三郎 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992-1 日本触媒化学工業株式会社姫路製造所内

㉒ 出願人 日本触媒化学工業株式会社 大阪府大阪市東区高麗橋5丁目1番地

明細書 I

1. 発明の名称

ポリエステル組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 下記のシリカ球状微粒子のグリコール単分散体をポリエステルの原料として添加使用してなる、該微粒子をポリエステル中に0.005~2重量%含有することを特徴とするポリエステル組成物。

記

平均粒子径が0.1~5μmの範囲、粒子径の標準偏差値が1.0~1.5の範囲にあり、微粒子中のシラノール基価が該微粒子1g当たり1.0ミリモル以上の量であり、微粒子表面にカップリング剤による処理が施されてなる非晶質なシリカ球状微粒子のグリコール単分散体。

(2) シリカ球状微粒子の粒子径の標準偏差値が1.0~1.3の範囲である特許請求の範囲第(1)記載のポリエステル組成物。

(3) カップリング剤がシラン系、チタネート系および/またはアルミニウム系カップリング剤である特許請求の範囲第(1)または(2)記載のポリエステル組成物。

(4) シリカ球状微粒子が、該微粒子表面にグリコールが該微粒子1g当たり0.003ミリモル以上の割合で結合しているものである特許請求の範囲第(1)、(2)または(3)記載のポリエステル組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は滑り性、表面平滑性、耐摩耗性にすぐれた成形品を与えるポリエステル組成物に関するものである。更に詳しくは、特定のシリカ球状微粒子のグリコール単分散体をポリエステルの原料として使用することにより、該微粒子を特定量配合してなる滑り性、表面平滑性、耐摩耗性の改良されたポリエステル組成物に関するものである。

(従来の技術)

ポリエステルは優れた物理的・化学的性質を有しており、それ故その成形品であるポリエステルフィルムは磁気テープ用、光学写真用、蒸着用、コンデンサー用、包装用等に、またポリエステル繊維は衣料用、ロープその他の工業資材用等に広く用いられている。しかしながら、その優れた性能にもかかわらず、その成形品製造工程中に種々の好ましくないトラブルが生じる場合がある。これはポリエステル成形品の滑り性の悪さに起因するものと考えられている。さらに、ポリエステルフィルムをその表面に磁性層を塗布又は蒸着などして磁気テープとして用いる場合には、特に滑り性の良さが要求される。これは、フィルムの滑り性が悪いとフィルムの製造時、磁性層塗布又は蒸着時あるいはその他フィルム取扱い時にフィルム表面に傷、しわ等が発生し、その為ドロップ・アウトが起こり磁気テープの品質に問題が生じるからである。また、製品としての磁気テープはテープ走行性の良さが不可欠である為、良好な滑り性

- 3 -

避け難いなどの問題点があった。

一方、(2) の方法で添加する無機微粒子としては、シリカ、酸化チタン、シリカーアルミナ化合物、シリカーマグネシア化合物、ガラス粉末、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、クレイ、翌母、タルク、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム等従来工業的に入手しうる素材で、平均粒径が $0.001 \sim 1.0 \mu\text{m}$ のものがフィルムの用途に応じて使い分けられている(特公昭59-8216号、特開昭52-3645号公報等)。

しかし、従来から用いられているこれらの無機微粒子は、それらの製法に由来するのであるが、粒径分布が広く、殆どの粒子形状が不定形であったり、凝集粒子が混在しているものであった。シリカ微粒子の場合、ハロゲン化ケイ素の熱分解法による平均一次粒子径 $0.02 \sim 0.1 \mu\text{m}$ のシリカ、ケイ酸ナトリウム溶融法による $1 \sim 5 \mu\text{m}$ の凝集塊の粉碎シリカ、天然シリカの破碎体を溶融球形化したシリカなどで、いずれも粒子形状が不定形であったり、仮に球形に近いものでも粒径分

- 5 -

が求められる。その為に従来より、ポリエステル中に微粒子を存在させて成形しフィルム表面に凹凸を形成せしめて摩擦抵抗を低下させる方法が実際に行なわれている。

一方、近年ポリエステルの薄膜化と共に磁気記録の高密度化、高性能化が一段と促進されるにつけ、フィルムの滑り性と同時にフィルム表面の平滑化という一見矛盾する性能が要求されるようになってきた。この相入れない性能の要求に対する解決策として、フィルム表面に微細でしかも均一な凹凸を施す方法が考えられる。

ところで従来、フィルム表面に凹凸を形成させる方法として(1) ポリエステル合成時に使用する触媒、着色防止剤などの一部又は全部を反応過程で析出せしめて微粒子として存在させる方法、(2) ポリエステル合成時の任意の段階で外部より無機微粒子を添加する方法が提案されている。

しかし(1) の方法はポリエステルの合成反応中粒子を生成させる方法である為、粒子量や粒子径のコントロールが困難であり、粗大粒子の生成が

- 4 -

布が非常に広いものであった。

従来の上述した方法ではフィルム表面に凹凸は形成して滑り性は改良されるが、粒子が不ぞろいである結果凹凸の均一性に欠け、従って表面の平滑化には自ずと限度があった。

一方、ケイ酸ナトリウム水溶液よりイオン交換法等により製造されるシリカアクアソル中のシリカ粒子は、球形で粒度分布のシャープなものであるが、粒径が $0.1 \mu\text{m}$ 程度以下のものしか得られておらず、多様なポリエステル組成物の要求に対して十分に対応できるものではなかった。さらに、本発明者らが上記製法により得られた平均粒径 $0.15 \mu\text{m}$ のシリカ微粒子についてシラノール基団を測定したところ該微粒子1g当たり 0.4 ミリモル であり、その真比重は 2.15 であった。

微粒子外部添加法の従来法による問題点を解決する方法として本発明者らは先に特願昭61-48456号で有機シリコン化合物をアルコール性溶媒中で加水分解して製造された粒子が球形でしかも粒度分布のシャープなシリカ微粒子であり、これをボ

- 6 -

リエステルに添加することですぐれた滑り性改良を示すことを開示した。

しかし、一般にシリカは硬度が高く、それ故にシリカ微粒子を添加して製造されたポリエステル成形体は耐摩耗性においてしばしば問題が生じていた。この問題は粒子の粒径が大きくなる程顕著である。例えば0.1μmより大きなシリカ微粒子をポリエステル中に存在させて成形したフィルムを磁気テープ用のベースフィルムとして使用した場合に磁気テープ製造工程中や走行時にベースフィルムの削れが起ったり、該シリカ微粒子を存在させたポリエステルを紡糸して繊維とした場合にも繊維を滑動して使用する際に繊維が削れるという問題があつた。

一方、無機酸化物であるシリカ微粒子は、その表面に親水性基であるシラノール基を有している為、ポリエステルとの親和性が悪い。たとえばシリカ微粒子を存在させたポリエステルフィルムや繊維を延伸した時、シリカ微粒子の周りにボイドが生成して、製品の透明性が低下したり、磁気特

- 7 -

ル成形物に関するものである。

記

平均粒子径が0.1～5μmの範囲、粒子径の標準偏差値が1.0～1.5の範囲にあり、微粒子中のシラノール基量が該微粒子1g当たり1.0ミリモル以上の量であり、微粒子表面にカップリング剤による処理が施されてなる非品質なシリカ球状微粒子のグリコール単分散体。

本発明に用いられるシリカ微粒子のグリコール単分散体は、シリカ微粒子が非品質球状であり、その平均粒子径が0.1～5μmの範囲で粒子径の標準偏差値が1.0～1.5の範囲にあって粒径分布がシャープであると共に、シリカ微粒子中のシラノール基量が該微粒子1g当たり1.0ミリモル以上の量であり、更に該微粒子表面がカップリング剤によって処理されており、そのようなシリカ微粒子がグリコール中に二次凝聚のない状態で分散したものでなければならない。これらの数値は、後記した実施例中に記載の分析・評価方法に基づいて定義されるものであるが、前記した数値範囲をはずれると、本発明の目的を達成できない。特に、シリカ微粒子中のシラノール基量は、シリカ微粒子の硬度を制御して、耐摩耗性にすぐれたポリエステル成形品を得る上で、重要な因子である。また、カップリング剤処理は、シリカ微粒子中のシラノール基の増大にもかかわらず、ポリエステルとの親和性を良好に保つ上で重要である。

性が劣る原因となっていた。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は、シリカ微粒子の硬さとポリエステルに対する親和性の欠如に起因する前記問題点を一挙に解決するものである。

したがって、本発明の目的は、新規な滑り性、耐摩耗性、表面凹凸の均一性にすぐれた成形品を与えるポリエステル成形物を提供することにある。

本発明者らは、特定のシリカ微粒子のグリコール単分散体をポリエステルの原料として使用することにより該微粒子をポリエステル中に特定量含有させることで、前記目的が達成できるのを見出し、本発明に到達した。

(問題点を解決するための手段および作用)

本発明は、下記のシリカ球状微粒子のグリコール単分散体をポリエステルの原料として添加使用してなる、該微粒子をポリエステル中に0.005～2重量%含有することを特徴とするポリエス

- 8 -

テ定義されるものであるが、前記した数値範囲をはずれると、本発明の目的を達成できない。特に、シリカ微粒子中のシラノール基量は、シリカ微粒子の硬度を制御して、耐摩耗性にすぐれたポリエステル成形品を得る上で、重要な因子である。また、カップリング剤処理は、シリカ微粒子中のシラノール基の増大にもかかわらず、ポリエステルとの親和性を良好に保つ上で重要である。

このようなシリカ球状微粒子のグリコール単分散体は、例えば加水分解可能な有機シリコン化合物をアルコールの含水溶液中で加水分解して、非品質なシリカ水和物微粒子のアルコール性溶媒懸濁液を得る方法に基いて製造される。上記したシリカ水和物微粒子のアルコール性溶媒懸濁液よりシリカ水和物微粒子を沈降分離や溶媒蒸発等により分離した後に乾燥又は焼成して得たシリカ微粒子をグリコールに分散させるか、又は上記懸濁液中のアルコール性溶媒をグリコール中で蒸発させるか、又は場合によりそれに引き続いでグリコール中で熱処理することにより、シリカ球状微粒子

- 9 -

- 10 -

のグリコール単分散体は製造される。その際微粒子中のシラノール基团を上述した様にするためには、後述するように微粒子の熱処理が特に重要となる。微粒子表面へのカップリング剤による処理は、上述した製造工程の任意な段階、例えばシリカ水和物微粒子のアルコール性溶液懸濁体を製造した後又はシリカ水和物微粒子を分離した後又はグリコール中でアルコール性溶媒を蒸発させている任の段階又はグリコール単分散体とした後などにカップリング剤を添加して処理することができる。

上述したシリカ球状微粒子のグリコール単分散体の製法において該微粒子の原料となる加水分解可能な有機シリコン化合物とは、加水分解性有機塗を含有するシリコン化合物で、加水分解して水和物を形成しうるものであれば良く、工業的に入手し易く安価なものとしてテトラアルキルシリケートが好適に用いられる。具体的にはテトラメチルシリケート、テトラエチルシリケート、テトライソブロピルシリケート、テトラブチルシリケ-

- 11 -

体粒子とすることもできる。その際、微粒子中のシリカの割合は70モル%以上とするのが好ましい。

上記した有機シリコン化合物をアルコール性溶液と混合して加水分解しシリカ水和物微粒子のアルコール性溶液懸濁体とするが、その混合方法は一括、分割、連続など任意の方法がとりうる。その際有機シリコン化合物の溶液中に最終濃度については2モル/より以下とした方が生成したシリカ水和物微粒子の凝集が起こり難く好ましい。

アルコール性溶液中のアルコールは、メタノール、エタノール、イソブロパノール、ブタノール、エチレングリコール、ブロビレングリコールなどのアルコールが單一または混合して用いられる。

アルコール性溶液中には加水分解に必要な水を共存せしめる。この水含量は、粒子の形状や粒子径に影響を及ぼすので、好ましい量に制御する必要があるが、有機シリコン化合物の種類および反応条件等によって変化する。また、この水は気相中の湿気により供給することもできる。

- 13 -

ト等である。

また、他の好ましい有機シリコン化合物としては、テトラアルキルシリケートのうち一部のアルコキシド基がカルボキシル基あるいは β -ジカルボニル基などのキレート化合物を形成しうる基で置換された化合物、あるいはテトラアルキルシリケートまたはアルコキシド置換アルキルシリケート化合物を部分的に加水分解して得られる低縮合物などが用いられる。

有機シリコン化合物以外にチタン、ジルコニウム、アルミニウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ホウ素、ガリウム、インジウム、銀などの有機金属化合物または無機塩を共存せしめて加水分解するか、または有機シリコン化合物を加水分解してシリカ水和物微粒子とした後に上記金属化合物を添加して加水分解せしめ、シリカ微粒子の表面に金属水酸化物を沈着せしめて最終的にシリカと上記金属酸化物の複合

- 12 -

加水分解は、例えば上記した有機シリコン化合物原料またはそのアルコール溶液を上記アルコール性溶液中に添加し、0~100℃の範囲、好ましくは0~50℃の範囲で10分~100時間搅拌することによって行われる。その際、加水分解速度をコントロールする目的で、 NH_4^+ 、 Na^+ などのカチオンを触媒成分として添加するが、その量は原料によって異なり、粒子の形状および粒子径への影響を考慮して適宜選択される。

このようにして有機シリコン化合物をアルコール性溶液中で適切な条件のもとで加水分解すれば、シリカ水和物微粒子の単分散したアルコール性溶液懸濁体が得られる。

更に原料の種類及び濃度、反応温度、水濃度、アルコールの種類、触媒の種類及び濃度、反応方法等を好ましく選定することにより、シリカ水和物微粒子は球形で平均粒径が0.1~5μmの範囲で任意の粒径にコントロールされ、かつ粒子径の標準偏差値が1~1.5の範囲、更に好ましい条件の選定により1~1.3の範囲にあるような均一な

- 14 -

粒子とすることができます。

このようにして得られたシリカ水和物微粒子は、上述した反応条件によって含有ヒドロキシル基團にも影響を受けることが知見され、シリカ球状微粒子のグリコール単分散体とした時の該微粒子中のシラノール基團を制御するためにはシリカ水和物微粒子の製造条件の設定も重要である。

このようにして製造されたシリカ水和物微粒子のアルコール性溶液懸濁体は、該懸濁体のアルコール性溶媒をグリコールに最終的に溶媒置換されるが、その際水和物微粒子が一部脱水されて求めるシリカ球状微粒子のグリコール単分散体が製造される。

アルコール性溶媒とは、シリカ水和物微粒子を製造した際のアルコール、加水分解当量を越える蒸留水、触媒中の揮発性成分及び加水分解された有機シリコン化合物から副生する有機物等からなる溶媒をいう。

本発明で使用されるグリコール(B)はエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオベン

- 15 -

にかかる熱履歴即ち温度と微粒子中のシラノール基團とが深く関わっており、又シリカ水和物微粒子の製法や溶媒置換の方法等によってもその関係が微妙に変化することが明らかとなった。更にシリカ微粒子の硬度を好ましい範囲として最終的に得られるポリエステル成形品を耐摩耗性にすぐれたものとするためには、微粒子中のシラノール基團を微粒子1口当たり1.0ミリモル以上、更に好ましくは2.0ミリモル以上の範囲に制御すれば良い事が分かった。なお、微粒子中のシラノール基團が減少すれば微粒子の真比重が増加する事も分かったが、前記範囲のシラノール基を有するシリカ微粒子の真比重はすべて2.1以下であった。

このようにして得られたグリコール単分散体中のシリカ微粒子の比表面積(BET法)は電子顕微鏡観察直徑より計算される比表面積に比べ5倍以下程度しか無く、又水銀圧入法による微粒子の細孔空隙率は20%以下であることを考慮すると、シリカ微粒子中のシラノール基團は微粒子外殻表面に存在するシラノール基だけではなく、粒子内部

- 17 -

チルグリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール等炭素数2~8を有しあつアルカノール基を2個有するポリエステルの出発原料又は共重合成分として使用するグリコールである。

溶媒置換の具体的な方法として、例えば(1)シリカ水和物微粒子のアルコール性溶液懸濁体中の水和物微粒子を沈降分離、遠心分離等により分離して乾燥又は場合により焼成した粉体をグリコールに単分散させる方法。(2)水和物微粒子のアルコール性溶液懸濁体をグリコール存在下アルコール性溶媒を留出せしめてグリコール単分散体とする方法、等任意の方法がとりうる。

その後、このようにして得られたグリコール単分散体を70~300℃で熱処理してシリカ微粒子の表面にグリコールを意図的に結合させることによりグリコール単分散体の分散安定性をさらに高めることができる。その場合のグリコール結合量はシリカ微粒子1口当たり0.003ミリモル以上とすることが好ましい。

グリコール単分散体とするまでのシリカ微粒子

- 16 -

に閉塞されたシラノール基が多量にあることを意味している。

なお、本発明に定義するシリカ微粒子とは、後述するカップリング剤や場合によりグリコールがその表面又は内部に結合した状態の微粒子を意味し、シリカ微粒子1口とはそれらが複合化されている状態の重量を表わすものである。

シリカ微粒子の硬度の問題からある特定範囲存在させたシラノール基は粒子外殻表面にも一部存在することになる。シリカ球状微粒子のグリコール単分散体をポリエステルの原料として使用してポリエステル中に該微粒子を存在させる時、該微粒子外殻表面のシラノール基のためにポリエステルとの親和性が損なわれるという問題が生じるのであるが、カップリング剤による処理はその親和性を改良するために施される。

本発明に使用し得るカップリング剤は、分子中に1個以上の非加水分解性有機基と1個以上の加水分解性基を有しておれば特に制限はないが、容易に入手し得るものとしてシラン系、チタネット

- 18 -

系、アルミニウム系のカップリング剤が好ましい。例えば、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ベンジルトリエトキシシラン、メチルトリイソブロボキシシラン、3-クロロアロビルトリメトキシシラン、ジメトキシメチルシラン、ジエトキシメチルフェニルシラン、エトキシトリメチルシラン、3-アミノプロビルトリエトキシシラン、3-(2-アミノエチルアミノアロビル)トリメトキシシラン、3-グリシドキシプロビルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等の分子中に一種又は二種以上の(置換)アルキル基、(置換)フェニル基、ビニル基等を有するアルコキシシラン類、トリメチルクロロシラン、ジエチルジクロロシラン等のクロロシラン類、アセトキシトリエチルシラン、シアセトキシジフェニルシラン、トリアセトキシビニルシラン等のアセトキシシラン類、等のシラン系カップリング剤、イソアロビルトリイソステアロイルチタネット、ビス(ジオクチルバイロホスフェート)オキシフェテ

- 19 -

ラノール基團が前記範囲内にあり、かつ微粒子表面にカップリング剤による処理が施されており、場合により更に微粒子表面にグリコールが多量に結合しているものであれば、いかなるものも有効である。

本発明において適用できるポリエステルとは、テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体を中心とするジカルボン酸成分とし、エチレングリコール、1,4-ブタンジオールなどのジグリコールまたはそのエステル形成性誘導体を中心とするグリコール成分とするポリエステルであるが、組成、製法などに限定されるものではなく、他のポリエステルを配合したものであってもよい。

シリカ球状微粒子のグリコール単分散体は、ポリエステルの製造時任意の段階で添加使用できるが、ジカルボン酸成分とグリコールとのエステル化ないしはエステル交換反応の初期から反応が終了してプレポリマーとなるまでの段階、又はプレポリマーを重縮合せしめる初期段階で添加することが好ましい。

- 21 -

ートチタネット、等のチタネット系カップリング剤、アセトアルコキシアルミニウムジイソブロビレート等のアルミニウム系カップリング剤等が掲げられるがこれに限定されることはない。

カップリング剤による処理は、前記した通り、シリカ水和物微粒子の製造途中又は製造後、粉体化後、溶媒置換の途中又は置換後、あるいはシリカ微粒子のグリコール単分散体とした後のいずれの段階であっても良い。

カップリング剤の添加量は、シリカ微粒子の酸化物に換算した量に対して0.1~10重量%、好ましくは0.1~2重量%の範囲とする。下限を下まわるとその効果は小さく、上限を上まわっても効果はあるが経済的ではない。

カップリング処理の温度は0~100℃の範囲、好ましくは室温で行うことができる。

本発明で用いられるシリカ珠状微粒子のグリコール単分散体は、上記した製法によって得られるものに限らず、該微粒子が非晶質球状であり、平均粒子径・粒子径の標準偏差値及び微粒子中のシ

- 20 -

シリカ球状微粒子のグリコール単分散体の添加使用量は、最終的に得られる本発明のポリエステル組成物中にシリカ微粒子が0.005~2重量%の範囲で含有されるような割合である。ポリエステル組成物中のシリカ微粒子の含有量が0.005重量%よりも少なければ、それを成形して得られる成形品の滑り性に対する効果が不充分であり、また、2重量%より多い場合は、フィルムや繊維等のポリエステル成形品の破断強度などの物性が低下するため好ましくない。

本発明に開示するシリカ球状微粒子のポリエステル組成物中の含有量が上記範囲にあれば、他の微粒子との共存を何ら妨げるものではない。

(発明の効果)

特定された形状・粒子径・粒子径分布・シラノール基量を有しかつ微粒子表面がカップリング剤によって処理されたシリカ微粒子のグリコール単分散体をポリエステルの原料として添加使用することにより、該微粒子を特定員含有してなる本発

- 22 -

明のポリエステル組成物は、それを成形して得られるフィルムや繊維等のポリエステル成形品表面に均質微細な凹凸を確実かつ容易に形成することができる上に、シリカ微粒子の硬度が制御されている結果ポリエステル成形品の耐摩耗性を改良でき、またグリコール単分散体添加時の微粒子のポリエステルへの分散安定性が良く、ポリエステル中の微粒子の親和性にもすぐれた成形品とすることが可能である。

したがって、本発明のポリエステル組成物は、フィルム・シート・繊維等の成形品に用いられて、すぐれた滑り性・耐摩耗性・表面凹凸の均一性を発揮する。特に、本発明の組成物から得られたポリエステルフィルムは、耐摩耗性や磁気テープとする際の磁性層の塗布性、蒸着特性にも優れており、電磁変換特性にすぐれた磁気テープの製造に好適なものである。

(実施例)

以下、実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明

- 23 -

但し

$$\sigma_{n-1} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{X} - X_i)^2}{n-1}}$$

・凝聚粒子の有無

試料をスラリーの状態のまま 1,000倍の光学顕微鏡で観察し評価した。

・分散安定性

試料を密栓したガラス製容器に入れ静置し、容器底部に粒子沈降層及び上部に上澄層の有無を観察し、下記の基準に基づいて評価した。

1日静置後に沈降層又は上澄層が認められたもの ×

2日～1ヶ月の間に沈降層又は上澄層が認められたもの ○

1ヶ月後も沈降層又は上澄層が認められないもの ◎

・微粒子の結晶性

分散体の一部を 50℃にて真空乾燥し、微粒子と結合していないグリコール等の揮発成分を

するが実施例によって本発明の範囲が制限されることはない。

なお、シリカ微粒子のグリコール分散体試料中の微粒子の形状、平均粒子径、標準偏差値、凝聚粒子の有無、分散安定性、及び各製造例で得られた微粒子の結晶性、シラノール基量、真比重、比表面積、結合グリコール量は下記の方法により分析、評価した。

・粒子形状

5万倍の電子顕微鏡観察により判定した。

・平均粒子径及び標準偏差値

5万倍の電子顕微鏡像の任意の粒子 100 個の粒子径を実測して下記の式より求めた。

$$\text{平均粒子径 } (\bar{X}) = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$$

$$\text{標準偏差値} = \frac{\bar{X} + \sigma_{n-1}}{\bar{X}}$$

- 24 -

完全に除去して微粒子の粉体試料を得る。該粉体試料を X 線回折分析により微粒子の結晶性を評価した。

・比表面積

上述した方法により得た粉体試料を BET 法により比表面積を測定した。

・真比重

上述した方法により得た粉体試料を島津製オートピクノメーター 1320 を使用して真比重を測定した。

・微粒子中のシラノール基量

シラノール基量をあらかじめ LiAlH₄ で置換して定量したアエロジル 300 に内部標準物質としてフェリシアン化カリウムを種々の割合で添加し、湿式混合した後一晩真空乾燥する。これを厚さ 0.1 mm 程度のディスクに成形し、NICOLET 社製 FT-IR 60 SX を使用して赤外吸収スペクトルを測定した。960 cm⁻¹ に Si-OH、2120 cm⁻¹ に C-N に帰属される吸収スペクトルが観察され、各々の吸光度

- 25 -

- 26 -

のピーク面積比から検量線を作成し直線関係が得られた。次に、上述した方法により得た粉体試料を使用して同様の測定を行い、微粒子1g中のシラノール基量を定量した。

・結合グリコール量

上述した方法により得た粉体試料約1gを精秤し0.05NのNaOH水溶液50mlに添加し、室温で10時間搅拌を続ける。これにより微粒子表面に結合しているグリコールが完全に加水分解をうけ水溶液に抽出される。該溶液中の微粒子を超遠心分離器により分離して溶液中のグリコール量をガスクロマトグラフにより定量して微粒子1g中に結合するグリコール量を定量した。

シリカ球状微粒子のグリコール単分散体の製造

例-1

搅拌機、滴下口、温度計を備えた30Lのガラス製反応器にメタノール16L及び28%アンモニウム水溶液1.5kgを添加して混合した。該混合液を15°C±0.5°Cに調整し搅拌しながら、テト

- 27 -

例-2~3

例-1において、シリカ水和物微粒子を分離した後100°Cで乾燥する代わりに300°C又は600°Cで焼成して粉体化した他は例-1と同様に行ない、シリカ球状微粒子(B)及び(C)のエチレングリコール単分散体を製造した。その結果を表-1に示す。

例-4

例-1におけると同様にしてシリカ水和物微粒子のアルコール性溶液懸濁体を製造した後、該懸濁体にカップリング剤としてメチルトリメトキシシランをシリカ水和物微粒子のシリカ換算量に対して0.8重量%添加してカップリング処理を施した。

一方、外部より熱媒加熱しうる、搅拌機、滴下口、温度計、放出ガス出口を備えた5Lのガラス製蒸発釜と、放出ガス出口に統一放出ガス凝縮器、減圧吸引口、凝縮液受け器からなる蒸発装置の蒸発釜にエチレングリコール1.2kgを仕込み、搅拌しながら系内を常圧にして熱媒温度を150°Cに設定した。次いで先に得られたカップリング処理

- 29 -

ラメチルシリケート1.0kgをメタノール2Lに希釈した溶液を滴下口より1時間かけて滴下し、滴下後も2時間搅拌を続け加水分解を行ないシリカ水和物微粒子のアルコール性溶液懸濁体を製造した。この時の最終溶液全量に対する各原料の濃度はテトラメチルシリケート0.32モル/L、水2.90モル/L、アンモニア1.19モル/Lであった。

次いで該懸濁体中のシリカ水和物微粒子を遠心分離により分離し、常圧下100°Cで乾燥してシリカ球状微粒子の粉体を得た。次に、該粉体をエチレングリコール中に添加し超音波を用いて単分散化した後、カップリング剤としてテトラオクチルビス(ジトリテシルホスファイト)チタネット(味の素㈱製KR-46B)を微粒子に対し(SiO₂として換算した重量に対し)0.2重量%添加してカップリング処理を施し、微粒子濃度が10重量%のシリカ球状微粒子(A)のグリコール単分散体を製造した。分散体の評価結果及び分散体中の微粒子の分析結果を表-1に示す。

- 28 -

後の懸濁体16.7kgを、メタノール、水、アンモニア及び蒸気圧分のエチレングリコールを含むアルコール性溶液を溜出させながら、滴下口より連続的に供給し、懸濁体の供給終了後も加热を続ける、内温が120°Cの時に加热を停止して溶液回収を行ない、シリカ球状微粒子(D)のエチレングリコール単分散体を製造した。その結果を表-1に示す。

例-5~7

例-4においてカップリング剤の種類及び量を下記に示すように変えた以外は例-4と同様に行ない、シリカ球状微粒子(E)(ジエトキシ-3-グリシドキシプロピルメチルシランを2.0重量%でカップリング処理)、(F)(3-(2-アミノエチルアミノプロピル)-トリメトキシシランを0.5重量%でカップリング処理)、及び(G)(アセトアルコキシアルミニウムジソプロピレートを3重量%でカップリング処理)の各エチレングリコール単分散体を製造した。その結果を表-1に示す。

- 30 -

例 - 8

例 - 1においてシリカ水和物微粒子のアルコール性溶液懸濁体の製造を、テトラメチルシリケートに変えてテトラエチルシリケート、メタノールに変えてエタノールを用いた他は例 - 1と同様に行なった。その後の操作も例 - 1と同様に行ないシリカ球状微粒子(H)のエチレングリコール単分散体を製造した。その結果を表 - 1に示す。

例 - 9

例 - 1においてテトラメチルシリケートに変えてテトラブチルシリケート、メタノールに変えてn-ブタノールを用いた他は同様にして、シリカ水和物微粒子のアルコール性溶液懸濁体を製造した後、カップリング処理および溶媒置換は例 - 4においてエチレングリコールの代りに1,4-ブタンジオールを用いた以外は同様に行ない、シリカ球状微粒子(I)の1,4-ブタンジオール単分散体を製造した。その結果を表 - 1に示す。

- 31 -

表 - 1

シリカ微粒子の記号	1 (A)	2 (B)	3 (C)	4 (D)	5 (E)	6 (F)	7 (G)	8 (H)	9 (I)
シリカ微粒子の分析結果	粒子形状	球状							
	平均粒子径(μm)	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.75	3.7
	標準偏差	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.13	1.28
	結晶性	非晶質							
	シラノール基團 (ミリモル/g)	3.85	3.41	0.10	3.52	3.64	3.45	3.66	2.14
	比表面積 (m²/g)	24.8	24.5	24.4	9.7	10.0	9.8	10.2	4.5
	真比重	1.95	2.08	2.21	1.92	1.91	1.93	1.92	1.90
	結合グリコール量 (ミリモル/g)	0	0	0	1.2	1.1	1.4	1.0	0.05
	(注) カップリング処理剤	(1)	(1)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(1)
グリ分 析 結果	分散媒	エチレン グリコール	1,4-ブタ ンジオール						
	微粒子濃度 (重量%)	10	10	10	20	20	20	10	20
	分散安定剤	○	○	×	○	○	○	○	○
	凝聚粒子の有無	なし							

(注) (1) テトラオクチルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート

(2) メチルトリメトキシシラン

(3) ジエトキシ-3-グリシドキシプロピルメチルシラン

(4) 3-(2-アミノエチルアミノアロビル)-トリメトキシシラン

(5) アセトアルコキシアルミニウムジソプロピレート

実施例 1

ジメチルテレフタレート100重量部およびエチレングリコール70重量部に触媒として酢酸マンガン四水和物0.04重量部を加え、230℃まで加热昇温してメタノールを留去しエステル交換反応を行なった。その後、例-1で製造したシリカ微粒子(A)のエチレングリコール単分散体3.0重量部及び三酸化アンチモン0.03重量部を搅拌下に添加した後、最終1 Torr以下280℃まで昇温して重合を行ない、シリカ微粒子(A)をポリエステル中に0.3重量%含有してなるポリエステル組成物(1)を得た。このポリエステル組成物(1)を290℃に設定された押出機によりシート状に押出し、続いて90℃で縱方向に3.5倍延伸後、100℃で横方向に4倍延伸し210℃で10秒間熱処理を行なって厚さ10μmのシリカ微粒子(A)を含む二輪延伸ポリエステルフィルムを得た。

また、例-2及び例-4～9で得られたシリカ微粒子(B)及び(D)～(I)の各グリコール単分散

- 33 -

行なった。この時、スクラッチが殆んど無いか非常に少ないものは○、スクラッチが多いものを×、中程度のものを△と三ランクに分けて評価したところ、ポリエステル組成物(8)のフィルムが△であった以外は他のすべてのフィルムについて○であった。

比較例 1

実施例1において、例-1で得たシリカ微粒子(A)のエチレングリコール単分散体を用いる代りに例-3で得たシリカ微粒子(C)のエチレングリコール単分散体を同量用いた他は実施例1と同様の操作を行ない、シリカ微粒子(C)をポリエステル中に0.3重量%含有してなる比較用ポリエステル組成物(1)を得た。この比較用組成物(1)を用いて、実施例1と同様にしてポリエステルフィルムを成形し、このフィルムの物性を実施例1と同様にして評価したところ、粒子の分散性および粒子のポリエステルとの密着性は良好であり、静摩擦係数も1.0以下で優れた滑り性を有していたが耐摩耗性評価は×であった。

- 35 -

体を表-2に示した添加量で用いた他は上記方法と同様にして、それぞれのシリカ微粒子を含有するポリエステル組成物(2)～(8)を得た。さらに、これらの組成物(2)～(8)を用いて、上記方法と同様にしてそれぞれのポリエステルフィルムを得た。

これらのフィルムについて、その表面を5000倍の電子顕微鏡撮影像で観察したところ、いずれも凝聚粒子は無く、均一な粒子が分散しており、又粒子のまわりにはボイドが無くポリエステルとの密着性が良好であった。

一方、これらのフィルムについて、ASTM-D-1894B法に従い、スリップテスターを用いて静摩擦係数を測定したところ、すべて1.0以下であり、優れた滑り性を有していた。

また、長さ300mm、幅15mmとしたこれらのフィルムについて、それぞれ20gの荷重をかけて直径5mmのステンレス製ピン上を150回往復運動し摩擦させた。フィルムの摩擦面に生じたスクラッチの程度を目視判定し、耐摩耗性の評価を

- 34 -

表 - 2

得られたポリエステル組成物	使用したシリカ微粒子のグリコール単分散体		ポリエステル組成物中のシリカ微粒子の含有量(重量%)
	種類	添加量(重量部)	
(1)	シリカ微粒子(A)のエチレングリコール単分散体	3.0	0.3
	" (B)	0.1	0.01
(2)	" (D)	5.0	1.0
(3)	" (E)	0.5	0.1
(4)	" (F)	1.5	0.3
(5)	" (G)	1.5	0.3
(6)	" (H)	2.0	0.2
(7)	" (I)	1.5	0.3
(8)	シリカ微粒子の1,4-ブタンジオール単分散体		

特許出願人 日本触媒化学工業株式会社

- 36 -

平成 1. 7. 20 発行

手帳補正書

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 62 年特許願第 147970 号(特開 昭
63-312345 号, 昭和 63 年 12 月 20 日
発行 公開特許公報 63-3124 号掲載)につ
いては特許法第17条の2の規定による補正があつ
たので下記のとおり掲載する。 3 (3)

平成元年3月24日

特許庁長官 吉田文毅 殿



Int. C 1 . 1	識別記号	庁内整理番号
C08L 67/00	KKG	7224-4J
C08J 5/18	CFD	8720-4F
C08K 7/00	CAM	
9/00	KKF	6845-4J
	CAM	

1. 事件の表示

昭和 62 年特許願第 147970 号

2. 発明の名称

ポリエステル組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪府大阪市中央区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号

(平成元年 2 月 13 日より住居表示変更)

(462) 日本触媒化学工業株式会社

代表取締役 中島



(連絡先)

〒 - 108

東京都港区三田 3 丁目 11 番 36 号

日本触媒化学工業株式会社 特許部

電話 03 - 798 - 7071 (代表)



4. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

5. 補正の内容

- (1) 明細書第 32 頁の表 - 1 中の "グリコール
分散体の分析・評価結果" の項において下か
ら第 2 行目の欄に
「分散安定剤」とあるのを「分散安定性」と
補正する。